(19)日本四格計度 (J.P.) (12) 全開特許公報 (A) (11)物計出版公開番号

特開平6-172468

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl.*	数别配母	庁内整理番号	<u>н</u>	· 技術表示箇所
C 0 8 F 299/02	MRS	7442-4 J		
2/44	MCO	7442-4 J		
C08K 3/36				
5/3477				
C08L 71/12	LON	9167-43		
			8 42	審査請求 未請求 請求項の数5(全15頁)
(21) 出页条号	存置平4-351057		(71) 出版人 00000033	000000033
				旭化成工業株式会社
(22) 出版日	平成4年(1992)12月7日	B7B		大阪府大阪市北区堂島梹1丁目2番6号
			(72) 発明者	新井 雄史
				神疾川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
				旭化成工業株式会社內
			(72) 発明者	片色 服雄
				神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
				旭化成工菜株式会社内
			(74)代理人	弁理士 野崎 剱也

(54) 【発明の名称】 断規な硬化性ポリフェニレンエーデル系数脂類成物

(57) [聚物]

[目的] 硬化後に優れた低熱節張率特性、誘電特性、 機械特性、耐素品性および耐熱性を示すポリフェニレン エーテル樹脂組成物を得る。

「構成」 不能的なを行うよりフェニレンエーテル・ドリアリル (イソ) シアメレートおよびシリカを必須成分として所定の組成範囲内にて目的の組成物を得る。

(2)

特関平6-172468

[松評録状の範囲]

[翻球項1] (a), (a) 成分と (b) 成分の和100 国屋師を基準として、98~40 国屋部の不飽和基を合むポリフェニレンエーデル始配、(b), (a) 成分と (b) 成分の和100 国種部を基準として、2~6 の金屋部のトリアリルイジアヌレートおよび/またはトリアリルフタスレート、(c), (a) 成分と (b) 成分の和100 重要部を基準として10~400 国東ののシリかからなることを格徴とする硬化性ポリフェニレンエーテルが希腊和税の。

「翻求項2」 翻求項1配款の硬化性ポリフェニレンエーテル系徴距組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーチル系数距組成場。 (a) (b) 成分を(b) 成分の約1000位置配位表籍をして、98~40位重配の不給利益を合むポリフェニレンエーチル機能(b) (a) 成分と(b) 成分の約100重量配を基準として、2~60重量ののトリアリルインシアヌレートはよび/またはトリアリルシアヌレート、(c) (a) 成分と(b) 成分の1100重要をとして10~100重要のシリカ、および(d) 成分の1100重要ををとして10~100重要のシリカ、および(d) 成分の約1100重要能を基準として5~90位重額の多対、および(d) 成分の約1100重量能を基準として5~90位重額の多対、からなることを特徴とする際化性複合数料。

「闘水項4】 闘が項3記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。 で得られた硬化複合材料。 「闘水項5】 闘が資4記載の硬化複合材料と金属箔からなる街扇体。

[発明の詳細な成明] [0001]

ナルが関示されている。

S

【産業上の利用分野】本発別はシリカを含む硬化性ボリフェニレンエーラル条樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。さらに本発明は、鼓樹脂組成例と基材からなる硬化体に関する。本発明の樹脂の成化体との偏高からなる模型体に関する。本発明の樹脂の成別は、硬化後において優れた研禁品性、弱体性、関係的体、社会定性を示し、電子整数、宇宙・航空機高乗等の分野において誘電材料、植設材料、耐熱材料、耐熱材料、耐熱材料に

【0002】 【従来の技術】近年、通信用、民生用、産業用等の電子

8

機器の分野における実業方法の小型化、高倍度化への相向は着しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、塩気特性、成形性が受求されつつある。明えばプリント配募基板としては、従来からのフェール傾倒や五年が平安が開放之の熱硬化核酸固を基材とした傾張り積度が開いられてされ。これらは各種の性能をバランス長く有するものの、電気格性、特に高度減度域での既低特性が聴いというな点を持っている。この回題を解決する新しい材料としてポリフェニレ

ンエーテルが近年往目をあび解張り積層板への応用が試みられている。

(0003) ポリフェニレンエーテルは機械的特性と臨 気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであ り、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材 料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱 性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐 熱性では決して十分とは自えない。即ち、ポリフェニ ンエーテルは200℃以上の高温に優されると変形を起 こし、機械的強度の著しい低下令、始間表面に回路用と して形成された網絡の製雕を引き起ごす。またポリフェ ニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い 抵抗性を有するものの方着を設化木業化合物では深い 電級原化系統化合物に対する抵抗性が簡の下颌、これ らの路媒に絡解する。

(0004] ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬協 住を改善する一つの方法として、ポリフェニレンエーテルの倒中に実績性の自転送を導入してらに硬化さすで残 化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が境素されている。具体例を挙げると、2・アリル・6・メデリーンエールの国合体が10urnal of Polymer Sclence 協 第49卷、267頁(1961)に展示されている。米因枠件第3281393時は近周3422063中には、3、6・メチルフェノールとっまがアフェノールとっまが展示されている。また米国場外がアメールとの共国合体が関示されている。また米国場がリフェニレンエールとの共国合体が関示されている。また米国特部第463417年1226 (0005) さらに本発明者らは、先にプロバルギル基あるいはブリル基で置換されたポリフェニレンエーテル・ならびに三型結合あるいは二型結合を含むボリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は予替提供が承部媒やハロゲン置数板に水溶磁性に不溶であり優れた開電特性をやつことを見い出した(特別平1・696.2号・同1・113426号)。しかし以上のいずれの硬化性ボリフェニレンエーテルも、熱酵強級数が従来のポリイミド始間などに比べて高かったために、積固板用材料や対止が用途としてはす状数定性という点で不十分な場合があった。

[0006] [発明が解決しようとする原因]本発明は以上のような事情に属みてなされたものであり、硬化性がリフェニレンエーナルが間の値れた原螺や柱と模様や柱を損なって無く、かつ硬化後において優れた研媒を住 が設なって一郎人で翻旋の格、前後性に加えて整理の係の低いが規な硬化性がリフェニレンエーテル系物阻率は効を発展しようとするものである。以上の部分はブリント医験抵用機関を表しましまるものである。以上の部分はブリント医験抵用機関を表しま

-689

69

引いて述べたが、本発明の樹脂超成物により熱酸酸率の

梅関平6-172468

3

低い寸法安定性の良好な硬化物が得られるので、この餠 面組成物を他の成形体の製造にも好遊に用い得ることは いうまでもない。

10 においては耐薬品性、耐熱性に加えて優れた低熱酸競特 な課題を解決するため鋭登機时を望ねた結果、(a)不 **包包もあるわポリフェニレンエーテル被配、(b)トリ** ヌレート、(c)シリカを混合することにより、硬化後 住を示す硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂粗成物が得 られることを見出し本発明を完成した。本発明は次に述 [課題を解決するための手段] 本発明者らは上述のよう アリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシア

【0009】本発明の第2は、上配第1発明の硬化性ポキ 成分と(b)成分の和100型量部を基準として、98 ~40 斑量師の不飽和基を含むポリフェニレンエーテル 樹脂, (b), (a) 成分と(b) 成分の和100單量 0~400単量部のシリカからなることを特徴とする税 **雋を基替として、2~60個優部のトリアリルインシア** メレートおよび/またはトリアリルシアメレート、およ び(c)、(a) 成分と(b) 成分の和を基準として1 [0008] ずなわち本発明の第1は、(a)、(a) 化住ポリフェニレンエーテル系数国租成物を提供する。 へる5つの発明により構成される。

[式中, mは1~6の監数であり、Jは次式 (II) で表 される単位から、安質的に構成されるポリフェニレンエ

ーナン在であり

数基を有する多官能性フェノール化合物の残器を投★ Qはmが1のとき水茶原子を扱し、mが2以上のときは 一分子中に2~6個のフェノール性水敷基を持ち、フェ ノール水酸基のオルト位およびパラ位に収合不活性な位

$$x \leftarrow cH_1 \rightarrow 1 - c = c$$

$$R_1 \qquad R_2$$

 $x + cH_1 + c = c - R_1$

20 Yは各々独立に塩森、臭森またはヨウ森であり、R1~ R, は各々独立に水紫、メチル基又はエチル基であ る。)Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/ (式中、1、 kは各々独立に1~4の整数であり、X.

*リフェニレンエーナル米樹脂組成物を硬化して得られた 提供する。本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合 材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。本発 明の類5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔から なる徴層体を提供する。これらの発明について以下に詳 本発明の第3は、上配第1発明の硬化性ポリフェニレン エーテル米樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を 硬化ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供する。 つく既配する。

[0010] まず本発明の第1および第2である硬化性 ポリフェニレンエーテル米樹脂組成物とその硬化体につ フェニレンエーテル数脂とは、ポリフェニレンエーテル 類に対して飢饉として改業-段業二重結合ねよび/また は炭素-炭素三蛋結合を含む不飽和基を導入したものを **治す。その例としては、次の一般式(1)で扱されるポ** リフェニレンエーテル数階と一般式(! 1 1)のアルケ ニルハライドおよび/または一般式 (IV) のアルキニ いて欧明する。 硬化性ポリンエニアンエーアル系数脂類 成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリ ルハライドの反応生成物から成る故脂であって、

(0011) 35 13

(E)

(11) (化3)

$$CH_{\frac{1}{2}}$$
 $\xrightarrow{\Gamma}$ $C \equiv C - R_{\frac{1}{4}}$ (17)

またはアルキニル基が夫々共有的にポリフェニレンエー テル樹脂に結合している樹脂を挙げることができる。 [0014]

169

3

$$\frac{\left\langle c_{H_2} \right\rangle_{L}}{\left\langle c_{H_2} \right\rangle_{L}} c = c - R_1 \qquad \text{(17')}$$

* [0016] 間について説明すると、Qの代表的な例としては、次の 10 (化5) 【0015】 一仮式(1)のポリフェニアンエーアル数 4種の一般式で扱される化合物群が挙げられる。

$$A_1 \xrightarrow{\stackrel{1}{\downarrow}} A_2 \xrightarrow{\stackrel{1}{\downarrow}} A_1 \xrightarrow{\stackrel{1}{\downarrow}} A_2$$

$$1 + \left(z_1 - \begin{pmatrix} 1 & A_1 \\ A_1 & A_1 \end{pmatrix}\right) \qquad y_1 + \left(\begin{pmatrix} 1 & A_1 \\ A_1 & A_1 \end{pmatrix}\right)$$

(4Ke) 8 体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、2 (式中、A: A: は同一または異なる炭素数1~4の **賃額状アルキル基を表し、X, は脂肪族炭化水素残基**お **よびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの** 置数誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルポニル基 を表し、Y. は脂肪族炭素水素残基およびそれらの置換 誘導体、芳智族炭素水素残基およびそれらの置換誘導

とY1、A1 とZ1 の結合位置はすべてフェノール性水 1 は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表しA 酸基のオルト位およびパラを示し、「は0~4、Sは2 ・と直接結合した2つのフェニル基、A: とX: 、A:

~6の粒数を表す。〕具体例として、 [0017]

$$CH_1 \qquad CH_1 \qquad CH_2 \qquad CH_2 \qquad CH_3 \qquad CH_4 \qquad$$

$$c_{H_{1}} \overset{\stackrel{i}{\circ}}{\bigodot} x_{i} \overset{\stackrel{i}{\circ}}{\bigodot} x_{i} \overset{\stackrel{i}{\circ}}{\bigodot} c_{H_{3}}$$

$$\begin{pmatrix} c_{H_3} & c_$$

[42]

[0018]

校開平6-172468

(H)

0

R 10

- NR14R15

(式中、Ris~Risは各々独立に水森、アルキル基、쭽 換アルキル基、アリール基、置換アリール基を養し、R 50 11~R11は各々独立に水業、アルキル基、置換アルキル

校開平6-172468

の単位または末塔基に対し、スチレン、メタクリル酸メキ iv)上記式(II)および一般式(V)~(VII)

(ここでPhはフェニル基を投す。) 等が挙げられる。 -校式 (VI) の単位の例としては、

[0024] (fc 1 2)

CH,

8 母が挙げられる。─般式 (V ! !) の未婚基の例として CH, N (CH, CH, CH, CH,),

[0025]

事が挙げられる。

ドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリル ープテン、トランスーおよび/またはシスー1ークロロ プロマイド、アリルアイオダイド、4ープロモー1ーブ テン、トランスーおよび/またはシスー1ープロモー2 [0026] 次に一般式 (111) のアルケニルハライ

*チルなどの不飽和結合を持つ国合性モノマーをグラフト **集合させて得られる単位または末端基。一般式(V)の** 単位の例としては、 [0023] (R11)

ン、5ープロモー1ーベンテン、4ープロモー2ーメチ ルー2ープテン、6ープロモー1ーヘキセン、5ープロ **-2-プテン、1-クロロ-2-メチル-2-プロペ** モー2ーメチルー2ーペンテン都がある。

モー1ープチン、4ープロモー2ープチン、5ープロモ [0027] **一紀式** (IV) のアルキニルハライドの具 体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパル ギルブロマイド、プロパルギルアイオダイド、4ープロ ドー2ーベンチン、1ーヨード・3・ヘキツン、6ープ ロモー1-ヘキシン等がある。これらのアルケニルハラ イドおよびアルキニルハライドは、一種のみあるいは二 -1-ベンチン、5-プロモ-2-ベンチン、1-ヨー 種以上をあわせて用いることができる。

を有機金属でメタル化し、続いてアルケニルハライド で置換反応することにより製造することができる。本方 [0028] 本発明の (a) 成分に用いられる不飽和基 が導入されたポリフェニレンエーテル被励は、例えば特 232260号、同2-233759号に開示された方 **払に従い、一般式(1)のポリフェニアンエーナル結婚** 少なくとも次の2種ないし3種の構造式で改される単位 照昭64-69628号、同64-69629号、特里 平1-113425号、同1-113426号、同2-(111) および/またはアルケニルハライド (1V) **缶に従って製造されるポリフェニアンエーテル数船は、**

CH, 8

13

校開平6−172468

14

* [0030] (式中、Rは前紀アルケニル基(111') および/ま たはアルキニル基(1V')を表す。)さらには上記の

他、次の単位を含むこともある。

([[]])

[0034] (4216) æ には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかし て0以上30風量%以下の範囲であり、より好ましくは 0以上20重量%以下の範囲である。本発明に用いられ ながらハロゲンが特に塩素、臭素である場合には、本発 明の硬化性ポリフェニアンエーテル米樹脂組成物に離燃 性を付与できるという効果がある。麒燃性を付与する場 【0031】上記一般式 (VIII) に由来するハロゲ ンの合意は、蚊ボリフェコレンエーテル樹脂を基準とし る不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中 【式中、Mはハロゲンを数す。】

[0032] 上記の方法で得られる不飽和基が導入され 以下に述べるポリフェニアンエーテル条故国とアリルブ ロマイド、アリルクロライド、プロパルギルプロマイ ド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂 たポリフェニレンエーテル数額の好ましい例としては、 体の熱安定性が低下するので好ましくない。

2, 6ージメチルフェノールの単独配合で伴られるポリ **ポリ (2, 6ージメチルー1, 4ーフェニレンエーテ** 【0033】 ポリフェニレンエーテル茶樹脂としては、 (2, 6ージメチルー1, 4ーフェニレンエーテル)

ルフェノールと2, 3, 6ートリメチルフェノールの共 **重合体、2, 6 — ジメチルフェノールと2, 6 — ジメチ** ハン)のポリスチレングラフト共氧合体、2, 6ージメチ ルー3ーフェニルフェノールの共取合体、2, 6ージメ チルフェノールを多官能性フェノール化合物

Q+H)

(V) および (VI) の単位を含む共氧合体、例えば特 平1-29748号に開示されているような一般式 閏平1−135763号に開示されているような一投式 一テル樹脂、例えば特開昭63-301222号、特開 (V) の単位および一般式 (V I I) の未協基を含む樹 の存在下で風合して得られた多官館性ポリフェニレンエ

> 合好ましいハロゲンの含量は1重量%以上である。しか し30 単量%を絡えるとポリフェニレンエーテル被配自

【0035】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル系 樹脂粗成物に用いられる不飽和基を合むポリフェニレン エーテル樹脂の色の倒としては、次のような繰り返し単 位を合む樹脂を挙げることができる。 脂等を挙げることができる。 \$

[0036] (4217)

(式中、R14、R18は各々独立の水素、アルキル基、フ

B 同じく2- (2-ブデニル) -6-メチルフェノー* [0037] 具体的な例としては、米国特許第3422 ジメチルー4ープロモフェノールの共宜合体、特公昭6 ルフェノールと、2, 6-ジメチルフェノールの共革合 体、米国格群第3281393号に展示されているよう な2, 6ージアリル-4ープロモフェノールと2, 6-3-47733号に開示されているような2, 6-ジブ レニルフェノールと2, 6ージメチルフェノールの共宜 合体、同じく2, 6ーピス (2ープデニル) フェノール 6ージシンナミルフェノールと2, 6ージメチルフェノ 一ルの共重合体、特開昭58-27719号の開示され ているような 2 ープレニルー 6 -メチルフェノールの単 徴餌合体、厄じへ2-プレニルー6-メチルフェノール (2-プテニル) -6-メチルフェノールの単独型合 062号に関示されているような2ーアリルー6ーメチ と2. 6ージメチルフェノールの共配合体、同じく2-と2, 6ージメチルフェノールの共重合体、同じく2,

×100 (+1/8) 不飽行業の合置= -

[0041] 不飽和基の含量が0. 1モル米未満では硬 40 級板用プリプレグとしては、粘度数の小さい樹脂が好ま 化後の耐薬品性の改替が不十分となるので好ましくな い。逆に100モル%を越えると硬化後において非常に **ぬくなるので好ましくない。また本発明において用いら** れる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂 の分子最については、30℃,0.58/d1のクロロ を重視する硬化性樹脂組成物、例えば封止材料や多層配 0の範囲にあるものが良好に使用できる。溶験做脂流れ ホルム路液で固定した粘度数nsp/cが0.1~1.

ーシンナミルー6-メチルフェノールの単独重合体、同 *ルと2, 6ージメチルフェノールの共組合体、 回じへ2 じく2ーシンナミルー6ーメチルフェノールと2,6~ 8

[0038] また米国特許第4634742号に開示さ テル)の2,6位のメチル基をピニル基に変換して得ら れる樹脂、同じくポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フ **ェニレンエーテル)のフェニル基の3,5位にピニル基** を導入して仰られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基 を合むポリフェニンンエーデル数据の好ましい例の一つ れたポリ (2, 6ージメチルー1, 4ーフェニレンエー ジメチルフェノールの共国合体等が挙げられる。

【0039】本発明において用いられる不飽和基を含む ポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の合量の範囲 は、次式の定義に従った場合の、1モル%以上100モ ル%以下、より好ましくは0. 5モル%以上50モル%

以下が好適である。

フェニル語の全モル数 不飽和基の金モル数

[0040]

[0042] 本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組 成物の (b) 成分として用いられるトリアリルインシア それぞれ次の構造式で表される3官能性モノマーであ **ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、** [0043] (K18)

си, сн=си, CH₂ = CHCH₁ N 11

特開平6-172468

化後において非常に聞い材料になるので好ましくない。

8 5. すなわち、プレス時の数脂流れの向上と採締密度の **レイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートはそ** れぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合 [0044] 本発明を実施する上においては、トリアリ トリアリルイソシアメレートおよびトリアリルシアヌレ **ートは、可塑剤ならびに架構剤としての効果を発揮す** で混合して用いることが可能である。本発明において、

向上をもたらす。

[0045] 本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂粗 られている通称であるシリカを用いる。本発明のポリフ エニレンエーテル系樹脂粗成物の (c) 成分は、硬化後 の樹脂組成物の寸法安定性の向上に寄与するという特徴 成物の(c)成分として用いられるシリカとは、化学的 には1類化ケイ株(S10,)である。以下一般に用い を有し、かつ硬化組成物の機械的特性および誘電特性に 既影響を与えない。 【0046】本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組 子形状で平均粒径4~10μの粒度分布の広いものがよ 成物には、必要に応じて(c)成分と樹脂との界面にお ける接着性を改善する目的で、あらかじめカップリング ング剤を添加してもよい。また、(c)成分の粒子形状 や粒径は特に規定しないが、好ましくは破砕タイプの粒 い。さらに、破砕タイプと球状タイプを組合して用いて **剤処理した(c)成分を用ることができる。カップリン** が剤としては、シランカップリング剤、チタネートカッ プリング剤、アルミニウム条カップリング剤、ジルコア また、(a)~(c)成分を混合する際に上記カップリ ルミネートカップリング剤等一般のものが使用できる。

重量部を越えると誘電特性、吸湿特性が低下し、また硬 のうち(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和 [0047] 以上説明した (a) ~ (c) の3つの成分 100 重量部を基準として (a) 成分が98~40 重量 は (a) 成分が95~50異量形、(b) 成分が5~5 0 重量部の範囲である。(b)成分が2 重量部未満では 射薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60 **邸、(b)成分が2~60重量街であり、より好ましく**

の和100単量部を基準として10~400単量部、好 150~200翼量部である。 (c) 成分が10型量部 未満のときは、硬化後の樹脂組成物の熱膨張特性の改善 [0048] 本発明の樹脂組成物に用いられるシリカ ((c)成分)の配合割合は、(a)成分と(b)成分 ましくは100~300氫量部である。 より好ましくは ると、容融成形時の樹脂の液動性および金属箔との積層 が不十分であり好ましくない。また400重量部を越え 体を作成したときの金属箔との密着性が低下するので好 ましくない。 【0049】上記の(a)~(c)成分を混合する方法 としては、三成分を溶媒中に均一に溶解または分散させ る格徴組合法、あるいは押し出し機等により加熱して行 る格様としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリ クロロエチフンなどのハロゲン米溶媒:ヘンガン、トル う溶酸プレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられ エン、キシレンなどの芳智族系溶媒;テトラヒドロフラ ンが単独であるいは二種以上を超み合わせて用いられ æ

解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成 【0050】本発明の樹脂組成物は、あらかじめその用 限定されない。通常は、樹脂組成物を上述した溶媒に溶 物を加熱溶験し好みの形に成形する加熱溶験法が用いら **途に応じて所望の形に成形してもよい。成形方法は特に**

い。例えば、キャスト法で作成された本樹脂組成物のフ イルムを数~数十枚積層し、加熱溶酸法、例えばプレス 成形機で加熱路融り、本樹脂組成物のソートを得ること ができる。本発明の硬化性樹脂組成物およびその硬化性 複合材料は後述するように加熱等の手段により架構反応 を起こして硬化するが、その数の反応温度を低くしたり 不飽和基の架構反応を促進する目的でラジカル開始剤を 【0051】上述したキャスト法と加熱溶融法は単独で 行ってもよい。またそれぞれを狙み合わせて行ってもよ 含有させて使用してもよい。 \$ \$

【0052】本発明の樹脂粗成物に用いられるラジカル

8 0.1~8個数据である。ラジカル開始剤の代表的な例 を挙げると、 ベンゾイルパーオキサイド、 クメンハイド ロバーオキサイド、2, 5ージメチルヘキサン-2, 5 ソプロピル) ペンゼン、2、5ージメチルー2、5ージ プチルパーオキシ) ブタン、2、2ーピス (tープチル パーオキシ) オクタン、2、5ージメチルー2、5ージ ルー2、3ージフェニルプタンもラジカル開始対として 使用できる。しかし、本樹脂組成物の硬化に用いられる 関始剤の量は (a) 成分と (b) 成分の和100部を基 **ほとしてを秘与として0.1~10年制度、好ましくは** 5-ジ (1-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3、ジー1 **ープチルパーオキサイド、tープチルクミルパーオキサ** (1-ブチルバーオキシ) ヘキサン、ジクミルバーオキ サイド、ジー・ロープチルバーオキシインフタレート、1 (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ジ (トリメチルシ **J.ル) パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニル** シリルバーオキサイド等の過酸化物があるがこれらに限 定されない。また過酸化物ではないが、2,3ージメチ - プチルパーオキシベンゾエート、2,2-ピス (t-イド、a, a' ーピス(t – ブチルバーオキシーm – イ - シハイドロパーオキサイド、2, 5 - ジメチルー2,

g 所録の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない カーボンプラック、アルミナ、タルク、蟹母、ガラスピ 一ズ、ガラス中空球等を挙げることができる。 磁加效と 質料、染料、着色剤等が挙げられる。また難燃性の一層 P. Sb. O. Sb. O. NbSbO. 1/4H 範囲の最の充填剤や添加剤を配合して用いることができ の向上を図る目的で塩素条、臭素条、リン条の離核剤 也の熱可塑性樹脂、あるいは熱硬化性樹脂を一種または 【0053】本発明の樹脂粗成物は、その用途に応じて 5. 充填剤は鐵棒状であっても粉末状であってもよく、 - 〇年の職務助剤を併用することもできる。 さらには、 しては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、

による方法を採用することができる。加熱により硬化を 【0054】 本発明の硬化ポリフェニレンエーテル条数 節粒氏物は、以上に述べた硬化在ボリフェニアンエーデ ル系樹脂硬化物組成物を硬化することにより得られるも のである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子被等 行う場合その遺废は、ラジカル開始剤の種類によっても 50℃の範囲で選ばれる。また時間は、1分~10時間 異なるが、80~300℃、より好ましくは120~2 程度、より好ましくは1分~5時間である。 二種以上配合することも可能である。

明として後述する硬化複合材料と同様、金属箱及び/虫 【0055】毎られた硬化ポリフェニアンエーデル粧脂 超成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能固体核磁気 共鳴スペクトル社、敷分解ガスクロマトグラフィー等の 方法を用いて做脂類成を解析することができる。またこ の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、第4発

たは金属板と張り合わせて用いることができる。

である硬化性複合材料は、(a) 不飽和基を含むポリフ **ェニレンエーテル故語、(b) トリアリルイソシアヌレ** ートおよび/またはトリアリルシアヌレート、(c)シ 【0056】次に本発明の第3および第4である硬化性 複合材料とその硬化体について説明する。本発明の第3 リカ、および(d) 基材、からなることを格徴とする。

トなどの各種ガラス布、アスペスト布、金属繊維布およ 香族ポリアミド鐵雄、ポリテトラフルオロエチレン螺雄 麻布、フェルトなどの天然繊維布;カーボン繊維布;ク **ラフト紙、コットン紙、紙ーガラス湿縦紙などの天然セ** ルロース条布などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上 【0057】 (d) 成分の基材としては、ローピングク ロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマッ **びその怕合成もしくは天然の無後譲載市;ポリピニルア** ルコール機能、ポリエステル機能、アクリル繊維、全芳 などの合成繊維から得られる繊布または不識布;綿布、 年中七年いられる。

[0058] (8) 成分と(b) 成分の配合割合は、両 者の和100<u></u>塩量部を基準として(a)成分が98~4 0 異量部、(b)成分が2~60重量部であり、より好 ましくは (a) 成分が95~50重量部、 (b) 成分が 5~50 重量部の範囲である。(b)成分が2重量部未 資では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆 また硬化後において非常に触い材料になるので好ましく に60 重量部を越えると誘電特性、吸湿特性が低下し、

開始剤はこれらの例に限定されない。

国量部、好ましくは20~70里量部である。より好ま める割合は、硬化性復合材料 (a) ~ (d) 100単量 部を基準として5~90重量部、より好ましくは10~ [0059] (c) 成分の配合割合は、(a) 成分と (b) 成分の和100萬畳部を基準として10~100 しくは30~50重量部である。(d) 成分の基材の占 80 重量部さらに好ましくは20~10 重量部である。

(c) 成分のシリカが10重量部未満のときは、硬化後 の做脂組成物の熱膨張物性の改善が不十分であり好まし くない。また100重長部を越えると金属との接着力が 低下するので好ましくない。 [0060] (d) 成分の占める割合は、硬化性複合材 料100重量部を基準として5~90重量部、より好ま しくは10~80眞暦おらに好ましくは20~70眞 最部である。基材が5型最部より少なくなると複合材料 の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材 が90重量部より多くなると複合材料の際電物性が劣り

は、シランカップリング剤、チタネートカップリング 剤、アルミニウム条カップリング剤、シルコアルミネー 【0061】本発明の複合材料には、必要に応じて樹脂 と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリ ング剤を用いることができる。 カップリング剤として 20

、カップリング対等一般のものが使用できる。

【0062】本発明の複合材料を製造する方法として 成分と必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香 に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方 **概条、ケトン条等の路媒もしくはその混合格棋中に均一** は、例えば本発明の第1の項で説明した(a)~(c)

も可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶 [0063] 合後は後債 (ディッピング)、 整布等によ って行われる。合長は必要に応じて複数回繰り返すこと **夜を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂粗** 成および樹脂量に腐骸することも可能である。

と硬化性複合材料を組み合わせて新たな層構成の硬化複 [0064] 本発明の第4の硬化複合材料は、このよう ることによって得られるものである。その製造方法は特 に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を 複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめる と同時に熱硬化を行い、所留の厚みの硬化複合材料を得 ることができる。また一度接着硬化させた硬化複合材料 にして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化す 合材料を得ることも可能である。

は、強度150~250℃、圧力1~500Kg/cm 同時に行われるが、岡者をそれぞれ単独で行ってもよ い。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化ある いは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理 することによって硬化させることができる。 成形および 硬化は、温度80~300℃、圧力0.1~1000K g/cm*、時間1分~10時間の範囲、より好ましく [0065] 積困成形と硬化は、通常熱プレス等を用い * 、時間1分~5時間の範囲で行うことができる。 [0066] 最後に本発明の第5である積層体について 脱明する。本発明の積層体とは、本発明の第4として上 で説明した硬化複合材料と金属箔より構成されるもので れないが、5~200µm、より好ましくは5~105 アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定さ ある。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、 μmの範囲である。

と、金属箔および/または金属板を目的に応じた圏構成 例えば本発明の第3として上で説明した硬化性複合材料 で積層し、加熱加圧下に各層間を抜着せしめると同時に [0067] 本発明の積層体を製造する方法としては、 熱硬化させる方法を挙げることができる。

これらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発 [0068] 本発明の積層体においては、硬化性複合材 **科と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箱は表層** としても中間層としても用いることができる。 上紀の **11. 徴層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可** 能である。金属箔の接着には接着剤を用いることもでき ール系、シアノアクリレート条件が挙げられるが、特に る。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノ

22

特別平6-172468

別の第4と同様の条件で行うことができる。

23

[6900]

[奥施例] 以下、本発明を一層明確にするために実施例 を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの供施例に [0070]以下の実施例には、各成分として次のよう 現定するものではない。

なものを用いた。

ルパーオキシ) ヘキシン-3 (日本柏間 パーヘキシン 25B; PH25Bと略す)

・ヒュウズレックス E-2

シリカ:

2

・ヒュウズレックス シランカップリング処理E-2… 龍森 (株) 数 智様 (株) 財 …東芝セラミッ 難燃剤:デカプロモジフェニルエーテル (旭硝子 CUS-85K ・グラスレイン クス (株) 数

FR-1021)

(日本特徴 PATOX-M) ガラスクロス:Eガラス製、目付48g/m³ 職務母姓:S pa Oa 8

(0071) [参考例1] 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂

69629号に関示された公知の方法に従ってnsp 5g/d1、クロロホルム溶液)のアリル基置換ボ リフェニレンエーテル(A-PPEと略す)を特開平1 平均面級率14%、nsp/C=0.62 (30℃,

/C=0. 56のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-7 ェニレンエーテル)より合成した。 [0072] æ

[参考例2]

不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂

ポリフェニレンエーテル (P-PPEと略す)を特開平 5g/d1、クロロホルム溶液)のプロパルギル基置換 1-69629号に開示された公知の方法に従ってns p/C=0.38のポリ(2,6-ジメチル-1,4-**単位最被番5%、ヵgp/C=0.40(30℃,0.** フェニレンエーテル)より合成した。

[実施例1~9] [0073]

8

た組成でヘンシェルミキサーを用いて混合し、プレス成 厚み約1mmの硬化物を作成した。この硬化物を、7m m角に切り出し、厚さ方向の熱膨吸率を昇温速度20℃ 硬化性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物および硬化 ポリフェニレンエーテル系質脂粗成物:参考例1 および 2で合成した不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹 脂、トリアリルイソシアヌレート、シリカを表1に示し 形機により200℃、30分の条件で成形・硬化させ、

!

/分の速さで熱機械分析装置により効定した。 ここだい

20

툻

\$	1515	のでに既	はの質		*した組成で各成分を実施例1~6と同様な方法で成形のチンと組成で各成分を実施例1~6と同様な方法では形成のよう。 きぎがあまけれた	成分を	水器	11~62	強に
質り	# E	せたときの試料序みの増加率を摂取の変化分で0℃(150℃-30℃)で割った数値である。	教化分	せたときの試料序みの増加率を温度の変化分である120℃(150℃-30℃)で割った数値である。	硬化させ、その影響毀革を超尾した。紫娜蝦車は対応する疾筋関の硬化物より大きくなった。	の影響	現年をリナギ	は起所したくなった	
					[0075]				
171	0	自由部米	致とし	[比較的1~4] シリカ10重量部米数として表1に示*	[五]				
			2	(ت ب	世 *	OLIVER DE	6
発生	體	TAIC	FE253	44.2	8	部	金	(2) (M)	E STATE
1	A-FF 15	THE 28	-	LAT WIE-2	9	8	3	72	0
1	85 85	HPR 15 TAIC 25	s.	LITE WITE-E	100	8	8	47	0
I	153 153	A-PPR 55 TAIC 45	-	LOT 1-7.12-2, 1771-17 17 199	01 101 100 I	25	Ø	7	0
1	A-PR 55	TAIC 45	-	LAX 1-712-2, 9778-7 97 559	J. 17. 13. 40	83	30	99	0
I	07 244-Y	TAIC 60	-	E-127 H772-2	81	007	30	77	0
=	A-PFE 40	TK 60	-	HIT HITE-2	8	002	30	#	0
1	A-PTE 60	7.C 40	•	2.0% 1+97.56-2	95	002	Œ	45	0
PORENTS IN	1188	315 40	-	7-72-COIS-651	8	007	Œ	\$	0
I	P-1976 68	3,5 45	•	P-TO-COUS-BST	8	囂	Я	28	٥
I	A-PPE TS	TAIC 25	٠,	<u>'</u>		曩	A	23	0
I	P-FF 60	TL 40	•				Я	88	0
FERENCE A-P	0 243-Y	TIC 80				002	R	23	0
2	HEESTA P.FFE ED TAC	TE 40	•	87-512/CUS-851	93	822	R	u	×
l	l								

[安協例10~17]

リクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液 にガラスクロスを表徴して合後を行い、エアーオーブン 硬化性複合材料:安2に示した各々の組成で各成分をト

復層体:成形後の厚みが約0.8mmになるように上記 35μmの飼箔を置いてプレス成形機により成形硬化さ の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その関面に厚さ 中で乾燥させ、硬化性複合材料を得た。

せて積層体を得た。各実施例の硬化条件を改3に示し た. 圧力はいずれも20kg/cm! とした. 結物性に ついては投3の通りであった。

[0077]

トリクロロエチレン中に洛解あるいは分散させた。この 【比較的5~8】シリカの添加量を10重数部未満また は100 国量部以上として表2に示した組成で各成分を **ーブン中で乾燥させた。また得られた硬化性複合材料は** このようにして得られた技器体の路物性を以下の方法で お液を実施例 5~8 と同様な方法で合役を行いエアーオ 奥銘的7~8と同様な方法で成形硬化し積層体を得た。

解稿を除去した技層体を25mm角に切り出し、トリク ロロエチレン中で5分間煮沸し、外観の変化を目視によ 1. 耐トリクロロエチレン性 り観察した。

関於した。

1MHsで別定を行った。

g

統的に頻倍を引き剥し、その時の応力を引張り試験機に 後、面に対して垂直なる方向に50mm/分の速さで適 出し、頻倍面に幅10mmの平行な切り込みを入れた

網箔を除去した積層体を7mm角に切り出し、厚さ方向 [0079] 5. 熱節强特性

の熱膨張量を昇塩速度20℃/分の速さで熱機械分析装

個により測定した。

6. 数配扱れ杆 \$

みの体徴で割った値を示した。

[0078] 3. ハンダ耐熱性

解格を除去した積層体を25mm角に切り出し、280 たのハンダ浴中に120秒間浮かん、外観の変化を目視 により観察した。

4. 解語引き報し強さ

積層体から幅20mm、長さ100mmの試験片を切り て御定し、その応力の吸低値を示した。

み出した被脂組成物を容量し、樹脂粗成物の体積を求める。これをプレス前の硬化性複合材料中の樹脂組成物の レス成形像により面圧22kg/cm, でプレスし、は 硬化性複合材料材料を3枚重ね170℃にて10分間ブ

(14)

特開平6-172468

88

ĸ

				相成(重量部)		i		*3	靐
	記記	TAIC /Tac	SZ34	ፍ ሰራ	42	医	器器	5	最多
実施別10	A-PPE 75	TAIC 25	9	2-1114 TIG	_	2	2	叫	ន
知题 11	95 244-1	TATE 45	9	四 上	<u>.</u>	10	2	ы	2
知题 13	1-PPS 65	TAIC 45	9	27 至13 46 4445-2-3144.X6中	_	2	2	ш	ន
突折例13	95 ZH-1	mic 45	8	ie bis an ence establish	_	e	7	ю.	83
刘胜的14	1-PF 40	TAIC 60	9	र) र-ज्ञानाम	 -	g	2	tu	ន
交通数15	0744-10	TAC BO	9	2) 2-3144.16A		2	2	22	ន
实践到18	L-PPE 80	TAC 40	9	2) ES-SIDO-MA	-	2	2	ы	R
知题 17	P-FFE 60	TAC 40	9	2) YES-SIDOMYL J		10	2	3	ន
3M3M7	A-PPE TS	TAC 25	9	-		22	2	3	ĸ
HARFIG	P-FF 60	TAC 40	9	-	_	2	~	Ø	×
HARRINT	4-PPE 40	TIC 80	9	-	-	g	~	ı	ĸ
BMXXX	09 344-4	TIC 40	9	531 8-324-1,247	<u> </u>	g	~	Z	2

* [表3]

[0081]

		硬化粉	极	(a)	25.00	41.11	7,4	¥	the state	## TENEST
	(%)	38	野	(3446)	- Port		温	記載し数さ (な/a)	16-30	(pta/C)
数数 10	R	ã	8	0	2.8	0.002	0	1.8	0-7	88
200011	n	R	B	0	2.8	Z00'D	0	1.7	0-A	u
MANUAL 2	×	Ħ	я	0	2.8	200.0	0	1.8	V-0	22
数配 3	r	ä	Я	o	2.8	0.003	0	1.1	0-A	8
XXXX 114	83	景	8	0	2.8	0.00	0	1.8	V-0	82
SECTION 15	Ş	ă	8	o	2.8	0.002	0	1.1	0-A	æ
MENT O	я	ă	8	o	2.8	0.002	0	41 -	V-0	В
90括例17	я	囂	S	o	2.8	200'0	0	1.7	0-A	22
ELEGENS ELEGENS	и	8	8	٥	2.8	200.0	0	1.8	V-0	001
HERRIG	9	ä	Я	o	2.8	200:0	0	8.1	0-A	100
HEREN7	ន	8	8	o	2.8	0.003	0	1.9	V-0	8
BIMBIGHT	22	82	8	0	2.8	0.00	0	6.0	0-V	3
		Ì								İ

×:反うと研究が見られた (*) 〇: 外数は良好であった

実箱例8と比較例4の比較により、シリカを400重量 [0082] 実施例1および2と比較例1. 実施例8と 比較例2、および実施的6と比較例3との比較から明ら かなように、硬化樹脂組成物の熱膨張特性は10~40 郎を越えて辞加すると樹脂の残動性が低下して好ましく 0 風量部のシリカを混合することによって改替された。

[0083]また、硬化複合材料の熱態到特性は実施例 50 しても従来の組成物と比較して硬化性複合材料および硬 ないことが明らかである。

15と比較例7との比較から明らかなように10~10 量部を越えて溶加すると始脂の流動性が低下し、かつ解 箱引き剥し強さが低下して好ましくないことが明らかで ある。又、これらの実施例と比較例から、シリカを混合 10と比較例5、実施例17と比較例6、および実施例 0 重量部のシリカを組合する事によって改善された。 奥 施例17と比較例8との比較により、シリカを100m

-202-

-707-

化複合材料の化学的性質および概氮的性質は同等である ことがわかる。このことは本発明の検점体が多層プリント配象的用材料として好ましいことを示している。 [0084] 【発明の効果】本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル

条徴節組成物を用いることにより遅れた防傷物体、機能 特性、耐薬品性、耐熱性を有しかつ従来にない低熱膨張 等の硬化ポリフェニレンエーデル系徴脂組成物が得られ る。

-203-

: